

(10) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-152236

(43) 公開日 平成11年(1999)6月8日

(51) Int. Cl. ⁷	分類記号	PI
C07C 19/08		C07C 19/08
B23K 1/00		B23K 1/00
C07C 19/01		C07C 19/01
		31/04
C11D 7/50		C11D 7/50
審査請求 未請求 請求項の最6 OL 外題出願 (全9頁) 最終頁に添く		
(21) 出願番号	特開平10-215354	(71) 出願人 E90005494
		エルブ・アトケム・エス・アー
(22) 出願日	平成10年(1998)7月30日	ELF ATOCHEM SOCIETE
		ANONYME
(31) 優先権主張番号	97 09 775	フランス国, 9200・ピクトー・クルー・
(32) 優先日	1997年7月31日	ミシユレー、4・エ・8・ラ・デフアン
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	ス・10
		(72) 発明者
		パスカル・ミシヨ
		フランス国, 95210・サン・グラシヤン、
		ブルバール・パステール・35
		(74) 代理人 弁護士 川口 健雄 (特2名)

(54) 【発明の名称】 固体表面を処理するための1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、塩化メチレンおよびメタノールをベースとする類似共融混合物

(57) 【要約】

【課題】 プラスチック等の固体表面に使用できる固体表面処理用混合物の提供。

【解決手段】 固体表面を処理 (特に脱フラックス) するための組成物において1, 1, 1, 2-トリフルオロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンおよび1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンを置き換えるために、本発明は、75重量%の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1-15重量%の塩化メチレンおよび1-10重量%のメタノールを含む類似共融混合物の使用を提案する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 75～95重量%の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1～15重量%の塩化メチレンおよび1～10重量%のメタノールからなる類似共融混合物。

【請求項2】 85～90重量%の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、5～10重量%の塩化メチレンおよび2～5重量%のメタノールを含む、請求項1に記載の混合物。

【請求項3】 さらに少なくとも1種の安定剤を含む、請求項1または2に記載の混合物。

【請求項4】 安定剤の割合が混合物の総重量に対して0.01～5%である、請求項3に記載の混合物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の処理、特に印刷回路の脱フラックスおよび機械部品の脱脂への適用。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項7】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項8】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項9】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項10】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項11】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項12】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項13】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項14】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項15】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項16】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項17】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項18】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項19】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項20】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項21】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項22】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項23】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項24】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項25】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項26】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項27】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項28】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項29】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項30】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項31】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項32】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項33】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項34】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項35】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項36】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項37】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項38】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項39】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項40】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項41】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項42】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項43】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項44】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項45】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項46】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項47】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項48】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項49】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【請求項50】 請求項1～4のいずれか一項に記載の混合物の、固体表面の乾燥または脱水への適用。

【0004】 F113は、成膜面のオゾンを吸収し、または分解する強いクロロフルオロ炭素 (CFC) に属するので、これらの各種用途では、それを1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (F141b) の商品名で知られている) で置き換えることが提案されている。

【0005】 F141bのオゾン破壊係数 (ODP) はF113よりもかなり小さいが、それでもゼロではなく、この物質の使用はすでに制限されている。

【0006】 この問題を解決するために、米国特許第36084号では、F113またはF141bを、80～99重量%の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (F368mf c)、30～60重量%の塩化メチレンおよび1～10重量%のメタノールからなる共融混合物で置き換えることが提案されている。しかし、この混合物の塩化メチレン含量 (最少30%) は、金または部分的に塩化メチレンからなる固体表面の処理の場合、これらの材料にひびわれまたは亀裂を引き起こし、および/またはそれらを粘着性にするので、その混合物は使用できない。

【0007】 問題を解決するための手段として、15重量%以下の塩化メチレンを含み、残りは75～95重量%の純粋なF368mf cおよび1～10重量%のメタノールからなり、塩化メチレンの最少含量が1重量%である混合物を使用することにより、この欠点を克服でき、上記の混合物の利益が本質的に全て保持できることが見いだされた。

【0008】 発明の実施の形態 この混合物により、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン-コポリマー (ABS)、ポリカーボネート (PC) およびポリメチルメタクリレート (PMMA) などの感受性材料の固着の洗脱が可能である。さらに、この混合物は、標準的測定条件 (ASTM規格D3828) 下では引火点を示さず、従って、全く安全に作用させることができる。

【0009】 本発明に係る混合物に好ましい混合物は、85～90重量%のF368mf c、5～10重量%の塩化メチレンおよび2～5重量%のメタノールを含む。

【0010】 F113またはF141bをベースとする公知混合物と同様に、本発明に係る混合物は、所望ならば、乾燥工程中に起こる可能性がある加水分解および/またはラジカル変性に対して安定化させることができ、この目的のために、例えばニトロアルカン、アセタールまたはエポキシドなどの通常の安定剤を添加する。安定剤の割合は、混合物の総重量に対して0.01～5%の範囲である。

【0011】 本発明に係る混合物は、F113またはF141bをベースとする公知混合物と同じ条件下、同じ方法に従って使用することができる。

【0012】 本発明に係る混合物は、シリコーン製品、

特にシリコーングリースを溶解する。従って、表面上にシリコーン樹脂体のある部品の洗浄またはこの種の誘導体のこれらの部品の付着に使用でき、例えば、本発明に係る混合物におけるシリコーンの溶解にこれらの部品を浸漬することにより使用する。

[0013] 本発明に係る混合物は難燃性であり、燃早く燃焼する。従って、高速レーザープリンターにおいて、全く安全に使用することができる。

[0014] 本発明により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0015] 実施例1

	FMS mfc			組成物 (重量%)		
	CH ₂ Cl ₂	メタノール	CH ₃ NO ₂			
初期混合物	88	7	3.5	0.5		
サンプリング成分	88.8	6.9	4	0.3		

[0018] 実施例2

5種の試験回路 (IPC-B-25標準モジュール) に coils plane をベースとするフラックス (UPHMETAL社製のフラックスR8F) を塗布し、220℃で30秒間焼き付けた。

[0019] これらの回路は、実施例1の装置と併用して、小さい超音波機器中で3分間浸漬することにより洗浄し、3分間気相においた。

[0020] 洗浄を、精密な電導度分析計により、IP C2.3.26標準手法に従って評価した。得られた値 (2.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ eq. NaCl}$) は、專門に許容されるイオン不純物濃度 (2.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ eq. NaCl}$) より小さい。

フロントページの続き

(5) Int. Cl. ⁴	図別記号	
C11D 7/00	PI	
C23G 5/02	C11D 7/00	
F26B 21/00	C23G 5/02	
G02C 13/00	F26B 21/00	G
H05K 3/28	G02C 13/00	
//(C11D 7/00	H05K 3/28	E
7:28		
7:30)		

[外国語明細書]

1. Title of Invention

QUASI-AZEOTROPIC MIXTURE BASED ON
1,1,1,3,3-PENTAFLUOROBUTANE, METHYLENE CHLORIDE AND
METHANOL FOR THE TREATMENT OF SOLID SURFACES

2. Claims

1. Quasi-azeotropic mixture consisting of, by weight, from 75 to 95% of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, from 1 to 15% of methylene chloride, and from 1 to 10% of methanol.
2. Mixture according to Claim 1, containing from 85 to 90% of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, from 5 to 10% of methylene chloride and from 2 to 5% of methanol.
3. Mixture according to Claim 1 or 2, furthermore comprising at least one stabilizer.
4. Mixture according to Claim 3, in which the proportion of stabilizer is from 0.01 to 5% relative to the total weight of the mixture.
5. Application of a mixture according to one of Claims 1 to 4 to the treatment of solid surfaces, in particular to the defluxing of printed circuits and to the degreasing of mechanical parts.
6. Application of a mixture according to one of Claims 1 to 4 to the drying or dewetting of solid surfaces.

3. Detailed Description of Invention

The present invention concerns the field of fluorinated hydrocarbons, and relates more particularly to a novel quasi-azeotropic mixture which can be used in various operations for treating solid surfaces, in particular for drying, cleaning, degreasing or dry-cleaning solid surfaces.

1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane (known in the trade by the name F113) has been used widely in industry for cleaning and degreasing a variety of solid surfaces (metal, glass, plastic and composite parts). Further to its application in electronics for cleaning soldering fluxes in order to remove the flux sticking to printed circuits, mention may be made of its applications for degreasing large metal parts and cleaning high-quality, high-precision mechanical parts such as, for example, gyroscopes and military aerospace or medical equipment. In its various applications, F113 has most often been combined with other organic solvents (for example methanol), preferably in the form of azeotropic or quasi-azeotropic mixtures which do not demix and which, when used in reflux, have substantially the same composition in the vapour phase as in the liquid phase.

F113 has also been used in industry for drying or dewetting various solid substrates after they have been cleaned in an aqueous medium. In this application, intended to remove the water remaining on the surface of the substrates which have been cleaned, F113 was

often supplemented by one or more surfactants (see for example Patents FR 2 353 625, FR 2 327 623, EP 90617 and 189 436, as well as the references cited in these patents).

Since F113 belongs to the chlorofluorocarbons (CFCs) suspected of attacking or degrading stratospheric ozone, it has been proposed to replace it in these various applications by 1,1-dichloro-1-fluoroethane (known under the name F141b).

Although the ozone depletion potential (ODP) of F141b is much less than that of F113, it is nevertheless not zero, and the use of this substance has already been regulated.

In order to solve this problem, it has been proposed in US Patent 5 350 334 to replace F113 or F141b by an azeotropic mixture consisting, by weight, of from 30 to 69% of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (F365 mfc), from 30 to 60% of methylene chloride and from 1 to 10% of methanol. However, the high methylene chloride content of this mixture (30% minimum) makes it unusable for treating solid surfaces consisting entirely or partially of fragile plastics, because its use causes crazing or cracks on these materials and/or makes them tacky.

It has now been found that this drawback can be overcome, and essentially all the advantages of the azeotropic mixture mentioned above can be retained by using a mixture containing, by weight, no more than 15% of methylene chloride, the remainder consisting of from

75 to 95% purely of F365 mfc and from 1 to 10% of methanol, the minimum methylene chloride content being 1%.

This mixture allows unproblematic cleaning of sensitive materials such as acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS), polycarbonates (PC) and polymethyl methacrylates (PMMA). Furthermore, this mixture does not exhibit a flashpoint under standard determination conditions (ASTM standard D 3828) and therefore makes it possible to work in full safety.

A more particularly preferred mixture according to the invention contains, by weight, from 85 to 90% of F365 mfc, from 5 to 10% of methylene chloride and from 2 to 5% of methanol.

As in the known compositions based on F113 or F141b, the mixtures according to the invention may, if so desired, be stabilized against the hydrolysis and/or the radical attacks which may take place during cleaning processes. To this end, they are supplemented by a customary stabilizer such as, for example, a nitroalkane, an acetal or an epoxide, it being possible for the proportion of stabilizer to range from 0.01 to 5% relative to the total weight of the mixture.

The mixtures according to the invention can be used under the same conditions and according to the same techniques as the prior compositions based on F113 or F141b.

The mixtures according to the invention dissolve silicone products, in particular silicone

greases. They can therefore be used to clean parts which have silicone derivatives on the surface or to deposit derivatives of this type on these parts, for example by soaking these parts in a solution of silicone in a mixture according to the invention.

The mixtures according to the invention are non-flammable and evaporate quickly. They can therefore be used, in full safety, in high-speed laser printers.

The following examples illustrate the invention without limiting it.

EXAMPLE 1

150 g of a mixture containing, by weight, 89% of F365 mfc, 3.5% of methanol, 7% of methylene chloride and 0.5% of nitromethane (stabilizer) were introduced into an ultrasonic cleaning vessel.

After the system had been refluxed for one hour, an aliquot of the vapour phase was sampled. Analysis of this, by gas chromatography (see table below), showed that the composition of the mixture is virtually unchanged and that it is stabilized in the vapour phase.

	Composition (% by weight)		
	F365 mfc	CH ₂ Cl ₂	Methanol
Initial mixture	89	7	3.5
Sampled fraction	88.8	6.9	4
			0.5
			0.3

EXAMPLE 2

Five test circuits (IPC-B-25 standardized model) were coated with colophane-based flux (flux REF from the company ALPHAMETAL) and stoved at 220°C for 30 seconds.

These circuits were cleaned using the quasi-azeotropic mixture in Example 1, in a small ultrasound machine for 3 minutes by immersion and 3 minutes in vapour phase.

The cleaning was evaluated according to the IPC 2.3.26 standardized procedure with the aid of a precision conductimeter. The value obtained, 2.2 µg/cm² eq. NaCl, is less than the professionally tolerated ion impurity threshold (2.5 µg/cm² eq. NaCl).

1. Abstract

In order to replace 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane and 1,1-dichloro-1-fluoroethane in compositions for treating solid surfaces (in particular defluxing), the invention proposes the use of a quasi-azeotropic mixture containing, by weight, from 75 to 95% of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, from 1 to 15% of methylene chloride and from 1 to 10% of methanol.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.